



(2000)

特 許 公 報

昭和47年7月22日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1 発明の名称

α-シアノアクリレート安定化方法

2 発明者

大阪府東大阪市西石切町5丁目8番地10

大 橋 義 二 (ほか1名)

3 出 願 人

大阪府東淀川区十八番町5丁目171番地

田園化学工業株式会社

〒532 TEL 06-394-1221

代表者 大 橋 義 二 男



47-073957

明 細 書

1 発明の名称

α-シアノアクリレート安定化方法

2 特許請求の範囲

α-シアノアクリレートにトリクロル酢酸を加えることを特徴とするα-シアノアクリレートの安定化方法

3 発明の詳細な説明

本発明はα-シアノアクリレート単量体に不揮発性の安定剤としてトリクロル酢酸を加えることにより貯蔵時における重合を抑制し、寿命を延長させる方法に関するものである。

従来から公知の如く



(式中Rは炭素数1～16のアルキル基、シクロヘキシル基、アリール基、フェニル基、ヘロゲンアルキル基を示す)で表わされるα-シアノアクリレート単量体は接着剤として広く工業

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 49-31619

④ 公開日 昭49.(1974)3.22

② 特願昭 47-73957

② 出願日 昭47.(1972)7.22

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

7248 43

16 B687

的に使用されている。これはα-シアノアクリレート系接着剤の接着速度が著しく速く、且つ金属をはじめとしてプラスチック、ゴム類など接着しうる被着材の範囲が著しく広範なためである。

このα-シアノアクリレート単量体の貯蔵安定性を高める方法として従来から気化性のSO₂、H₂O、HFまたはCO₂などをガス状で加えることにより安定性を向上せしめることは公知である。

現在工業的に最もよく実施されている上記のような気化性安定剤は一般に極めて微量で十分な効果を発揮するが、一方で、この安定剤含有量の微少な量(一般には0.01～0.001wt.%)が接着速度を大きく左右するので、一定品質特にα-シアノアクリレート系接着剤の最大の特徴である秒単位の一定の接着速度を得るためには上記ガス状安定剤を常に一定濃度に含有させなければならない。然しながら上記ガス状安定剤は一定量含有させることが極めて困難であるばかりでなく、その微量を含有する試料の分析方法

及び分析精度の問題等、技術的に複雑な問題が
つきまとう。又、更にガス状安定剤の重要な欠
点は α -シアノアクリレートを長期間保存す
る場合、溶解している安定剤ガスが一部気化
し揮散するために安定剤濃度が変化し従って安
定性、接着速度に変化を及ぼすと言うことであ
る。

従来ガス状安定剤以外のものでも α -シアノア
クリレートを安定化させるための方法としては
例えば特公開46-23838、46-15729、46-37278、
45-41520、45-35291などにあげられている
如く融性物質を用いる方法があるが、融性物質
もかなり強い融性を示すものは安定効果は大で
あるが逆に長期保存後における接着速度の低下
や接着強度の低下を起すことが認められ、弱い
融性では接着速度、強度の低下は殆んど起らない
が長期保存において α -シアノアクリレートの
ゲル化、増粘を起し安定効果は低下することを
認めた。又、従来のものでは安定剤としての効
果があっても長期保存中に α -シアノアクリレ

のように安定化された α -シアノアクリレート
単量体を長期間貯蔵後においても接着の目的で
例えば金属板表面に薄く塗布し別の金属板を密
着すると室温で瞬間的に重合し実用上充分な接
着強度を生じしめられることである。又別の特
徴は本発明の安定剤が固体であるため添加量を
正しく調節することができ、前記ガス状安定剤
の様な複雑な分析を必要としない点にある。又
別の特徴は α -シアノアクリレートに本発明の
安定剤を添加すれば長期間保存しても外観上何
らの変化も認めない点にある。

本発明の方法において α -シアノアクリレ
ートに添加するトリクロル酢酸の量は前述の如く
0.0001~0.3 wt.%, 実用上は0.0005~0.03 wt.%
が好ましくこれより少ないと長期貯蔵安定性が
低下し逆に多すぎると初期接着速度が遅くな
ると共に初期接着強度が低下する。トリクロル酢
酸を α -シアノアクリレートに添加する事によ
り α -シアノアクリレートの安定性は著しく向
上するが、光及び熱に対する安定性を更に向上

特開昭49-31619 (2)

に着色を起し商品価値を低下させるものがある。
従って α -シアノアクリレートの安定性
向上に関する公知の物質は一長一短があり、前
述した様な長期にわたる諸性能に変化を生じな
い優れた安定剤とはいえないものもある。

本発明者らは、上記の様な条件を満足するた
めの安定剤として種々の物質について調査検討
を行い、長期保存性が優れ、且つ、 α -シアノ
アクリレート接着剤の性能を長期にわたって低
下させることのない安定剤としてトリクロル酢
酸が優れた効果を有することを見出し本発明を
完成するに至ったものである。

本発明の特徴とするところは α -シアノアクリ
レート単量体にトリクロル酢酸を0.0001~
0.3 wt.%, 好ましくは0.0005~0.03 wt.%を加え
ることであり、これにより前記ガス状安定剤の
様な揮散をしないために通常の保存状態に於て
も長期間にわたって安定であり、接着力、接着
速度の変化も認められない安定な α -シアノア
クリレート接着剤を得ることである。さらにと

せしめる目的でハイドロキノン、2,6-ジ
ニブチル-p-クレゾール、ハイドロキノン
モノメチルエーテルのような通常のラジカル禁
止剤を α -シアノアクリレートに対し0.002~
0.5 wt.%併用してもよい。

本発明で安定化しうる α -シアノアクリレ
ートの具体例をあげると α -シアノメチルアクリ
レート、 α -シアノエチルアクリレート、 α -
シアノプロピルアクリレート、 α -シアノイソ
プロピルアクリレート、 α -シアノブチルアクリ
レート、 α -シアノイソブチルアクリレート、
 α -シアノアミルアクリレート、 α -シアノシ
クロヘキシルアクリレート、 α -シアノアリ
ルアクリレート、 α -シアノエチルヘキシルア
クリレート等であつて、上記モノマーは又、粘
度調節剤としてアクリル酸エステルポリマー、
ポリ α -シアノアルキルアクリレート、セルロ
ーズエステルなどを含有していてもよい。

次に本発明を実施例および比較例によって説
明する。

実施例

メチルローシアノアクリレートに安定剤の量を種々変えて配合し無量溶解せしめて得た接着剤の接着速度および接着強度を測定し、また同時に上記接着剤を20g入りポリエチレン容器器に約15g入れて70℃の熱風循環式恒温器中に保存したもの、および同容器中で室温で放置したものを夫々経時変化を外觀の状況、すなわち沈着物生成の有無、粘度上昇またはゲル状重合物の状態などについて比較した。その結果を第1表に示す。

尚、接着速度については断面積1cm²の鉄製円柱状接着試験片2枚を用い、一方の接着面に安定剤の入った上記試験片に供するローシアノアクリレートを少量塗布し他方の試験片を密着して直ちにストップウォッチで一定時間後(15秒、30秒、45秒と15秒置きに)両接着試験片に垂直な方向に10割の張力をかけて接着部がはずれなくなる迄の時間を採り、この時間をもって接着速度とした。又接着強度については長

さ120mm、幅25mm、厚さ2.5mmの鉄製接着試験片2枚を用いて1インチオーバーラップ接着を行い室温で24時間養生後オートグラフを用いて引張剪断強度を測定した。

第 1 表

	安定剤		メチルローシアノアクリレート	接着速度 (秒以内)	24時間養生後接着強度 (kg)	保存条件 (℃)	外 観
	種類	添加量 (wt.%)					
比較例	ナ	シタ	0	15	185	室温	1日でゲル化
	ナ	シタ	0	15	190	70	15hrでゲル化
	ナ	シタ	0.01	15	187	70	1日で増粘
	HC000	0.01	0.01	30	180	70	1日で増粘
		0.001	0.01	15	172	70	1日でゲル化
	サリチル酸	0.01	"	30	190	70	2日で増粘
		0.001	"	15	187	70	1日でゲル化
		0.0001	"	15	188	70	1日でゲル化
		0.001	"	15	182	室温	10日でゲル化
	SO ₂	0.01	"	60	190	70	2日安定
実施例		0.001	"	30	186	70	7日安定
		0.0001	"	15	191	70	4日で増粘
	CC1,000	0.01	"	30	188	70	7日以上安定
		0.001	"	15	197	70	7日以上安定
		0.0001	"	15	192	70	7日以上安定
		0.001	"	15	189	室温	1年以上安定

第1表に示す様にトリクロル酢酸がメチルローシアノアクリレートに対し優れた安定剤効果をもつ事がわかる。

第2表に上述と同様接着剤をポリ容器に入れ長期間保存後の接着速度、接着強度について測定した結果の例を示す。

第 2 表

特開昭49-31619 (4)

比 較 例	安定剤 種類	添加量 wt. %	-10℃ キノン (wt. %)	保存 温度 (℃)	接着強度及び接着速度				
					保存前	5ヶ月	4ヶ月	3ヶ月	6ヶ月
					kg/秒	kg/秒	kg/秒	kg/秒	kg/秒
比 較 例	SO ₂	0.01	0.01	20	190/60	185/60	-	172/90	165/120
		0.001	0.01	-	186/30	190/30	182/45	175/60	175/90
		0.0001	0.01	-	191/15	185/15	-	184/45	177/60
		0.001	ナシ	-	195/30	94/30	-	148/60	171/90
実 施 例	OCLCOOH	0.01	0.01	20	183/30	184/30	187/30	79/45	182/45
		0.001	-	-	197/15	184/15	91/15	185/30	185/30
		0.0001	-	-	192/15	192/15	186/15	184/15	91/15
		0.001	ナシ	-	189/15	190/15	183/15	185/30	184/30

第2表の結果の如くトリクロル酢酸は長期保存後に於いても接着速度、接着強度の変化が僅少であり、α-シアノアクリレートに対する安定剤として優れている事がわかる。

特許出願人 田岡化学工業株式会社

手 続 補 正 書 (方式)

昭和47年11月16日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1. 事件の表示

昭和47年特許第75957号

2. 発明の名称

α-シアノアクリレートの安定化方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市東淀川区十八番町3丁目171番地

田岡化学工業株式会社

〒552 TEL 06-594-1221

代表者 沢 田 一 男

4. 補正命令の日付

昭和47年9月26日(送達日)

5. 補正の対象

願書の発明者数

6. 補正の内容

願書の発明者数「ほか1名」を「ほか2名」と訂正します。



4. 添付書類の目録

- (1) 願書副本 1通
(2) 明細書 1通

5. 前記以外の発明者

大阪府豊中市豊南町西3丁目10番6号

石 川 伸 治

兵庫県尼崎市守部字梅田7-1

森 脇 啓 作

2. 添付書類

- (1) 訂正特許願 1通

訂 正

特 許 願

昭和 47 年 7 月 22 日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1 発 明 の 名 称

エーシアノアクリレートの安定化方法

2 発 明 者

大阪府東大阪市西石切町 3 丁目 8 番地 1-0

矢 橋 敏 二 (ほか 2 名)

3 出 願 人

大阪府東淀川区平野町 3 丁目 17-1 番地

岡 岡 化 学 工 業 株 式 会 社

〒532 TEL 06-394-1221

代 表 者 矢 橋 敏 二 男



4 添 付 書 類 の 目 録

- (1) 願 書 副 本 1 通
- (2) 明 細 書 1 通

5 前 記 以 外 の 発 明 者

大阪府豊中市豊南町西 3 丁目 10 番 6 号

石 川 伸 治

兵庫県尼崎市守部字権田 7-1

森 脇 善 作

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.